

УДК 546.562 + 547.288.3 + 544.175

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСА МЕДИ(II) С БИС(САЛИЦИЛИДЕНГИДРАЗОНОМ) ИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Шульгин В.Ф., Труш Ю.В., Гусев А.Н., Александров Г.Г., Еременко И.Л., Ларин Г.М.

В литературе описаны три серии спейсерированных димеров меди(II), синтезированные на основе ацилдигидразонов β -дикетонных [1 – 6], салицилового альдегида [7 – 9] и жирно-ароматических кетонных [10 – 13]. Особенностью молекулярной структуры комплексов данного типа является наличие алифатического мостика (спейсера), соединяющего координационные полиэдры. По данным рентгеноструктурного анализа [7, 8, 12, 13] при три- и тетраметиленовом спейсере расстояние между катионами меди достигает 800 – 900 пм, что позволяет ожидать независимого поведения парамагнитных центров. Однако, несмотря на значительное разделение катионов меди, в спектрах ЭПР спейсерированных димеров наблюдаются все особенности, характерные для спектров ЭПР обменных димеров [2, 14, 15], что косвенно свидетельствует о реализации внутримолекулярных обменных взаимодействий между неспаренными электронами:

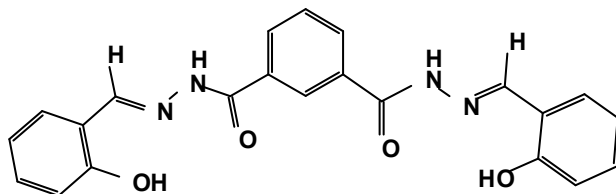
- сигнал "запрещенного" перехода ($\Delta M_S = 2$) в области слабых полей;
- тонкая структура, приводящая к расщеплению сигнала на две компоненты в спектрах ЭПР замороженных растворов или магнитно-разбавленных поликристаллических образцов;
- сверхтонкая структура из семи линий с соотношением интенсивностей 1:2:3:4:3:2:1 как результат взаимодействия неспаренных электронов с двумя эквивалентными ядрами меди ($I = 3/2$).

Последняя особенность проявляется как для замороженных (77 К), так и для жидких (~295 К) растворов. Увеличение длины полиметиленового спейсера приводит к подавлению обменных взаимодействий, и в спектрах ЭПР спейсерированных димеров с пентаметиленовым и более длинным спейсером наблюдается сигнал из четырех линий СТС, характерный для мономерных комплексов меди(II).

Семь линий СТС от двух эквивалентных ядер меди ранее наблюдались в спектрах ЭПР замороженных растворов спейсерированных димеров с

ароматическим спейсером [16,17]. СТС из семи линий в спектрах ЭПР жидких растворов димеров данного типа наблюдалась в единичных случаях [17].

Недавно нами были описаны спейсерированные димеры меди(II), полученные на основе ацилдигидразонов – продуктов конденсации дигидразидов 1,3- и 1,4-бензолдикарбоновых кислот и салицилового альдегида или 2-гидроксиацетофенона [18]. Задачей настоящей работы является исследование молекулярной и кристаллической структуры комплекса меди(II) с бис(салицилиденгидразоном) 1,3-бензолдикарбоновой (изофталевой) кислоты - методами рентгеноструктурного анализа.



МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

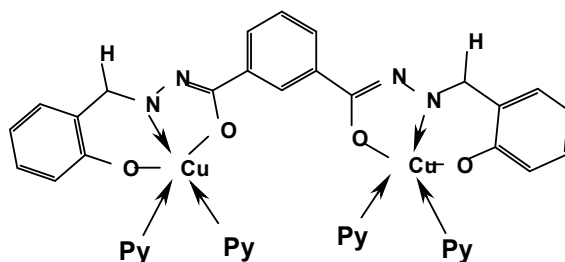
Синтез исследуемого координационного соединения осуществлен по следующей методике. К 0,005 моль ацилдигидразона в 30 мл пиридина добавили 0,01 моль моногидрата ацетата меди(II). Смесь перемешивали при нагревании на магнитной мешалке в течение 5 часов. Полученный раствор отфильтровали и после охлаждения до комнатной температуры высадили комплекс водой. Выделившийся осадок отфильтровали, промыли последовательно водой и спиртом и высушили на воздухе. В результате получен мелкокристаллический порошок темно-зеленого или желто-зеленого цвета. Выход 65-70% от теоретически возможного. По данным элементного и термического анализа состав комплекса отвечает формуле $Cu_2L \cdot 4Py \cdot 2H_2O$ (**1**). Найдено, %: Cu – 14,79; N – 12,68. Для $C_{42}H_{38}Cu_2N_6O_6$ вычислено, %: Cu – 14,48; N – 12,77. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$, cm^{-1}): $\nu(C=N)$ – 1595, $\nu(N=C-O)$ – 1520. Содержание меди рассчитано на основании данных трилонометрического титрования после термического разложения навески, азот определен микрометодом по Дюма. ИК-спектры образцов, спрессованных с KBr, исследованы в диапазоне 4000-400 cm^{-1} на спектрофотометре "Specord-75 IR".

Рентгеноструктурное исследование монокристалла соединения $[Cu_2L \cdot 2Mgf \cdot MeOH]$ (**2**), выращенного перекристаллизацией комплекса **1** из смеси морфолин - метанол (1:1), с линейными размерами 0,38 x 0,25 x 0,15 мм проведено при 293 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре Enraf-Nonius Cad-4 (MoK_{α} - излучение, $\lambda = 710,73$ пм, варьирование θ от 1,66 до 25,47 °, сегмент сферы $5 \leq h \leq 11$, $-15 \leq k \leq 15$, $-16 \leq l \leq 15$). Было собрано 5760 отражений, из которых 5714 являются симметрично независимыми ($R_{int} = 0,0070$). Кристаллы триклинные, $a = 981,4(2)$, $b = 1296,6(3)$, $c = 1341,1(3)$ пм, $\alpha = 106,40(2)^\circ$, $\beta = 103,89(2)^\circ$, $\gamma = 99,08(2)^\circ$, пространственная группа $P\bar{1}$, $Z = 2$. Для состава $C_{31}H_{36}Cu_2N_6O_7$ $M = 731,74$ г/моль, $d_{выч} = 1,576$ г/см³.

Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELXS-97 и SHELXL-97 [19]. В уточнении использовано 4079 отражений с $I > 4\sigma(I)$. Окончательные значения факторов расходимости $R = 0,0331$ и $R_w = 0,0937$; $GOF = 0,999$. Остаточная электронная плотность из разностного ряда Фурье составляет 0,726 и $-0,370 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Полный набор рентгеноструктурных данных будет задепонирован в Кембриджском банке структурных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что взаимодействие ацетата меди(II) с дигидразонами алифатических дикарбоновых кислот и салицилового альдегида приводит к образованию комплексов, в которых димерные фрагменты Cu_2O_2 , образованные с участием феноксидных атомов кислорода, связаны алифатическими мостиками в полимерную цепь [9, 20]. Реакция ацетата меди(II) с бис(салицилиденгидразоном) 1,3-бензолдикарбоновой кислоты в пиридине приводит к биядерному комплексу, в котором координационные полиэдры соединены ароматическим спейсером.



Анализ ИК-спектра синтезированного координационного соединения подтверждает предположение о переходе лиганда в четырехкратно депротонированную имидольную форму. В спектре исчезает полоса “амид-I”, наблюдающаяся для свободных ацилдигидразонов в области $1650\text{-}1620 \text{ см}^{-1}$, и появляются две новые полосы с максимумами поглощения в области 1595 см^{-1} (валентные колебания группы атомов $>\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}<$) и 1520 см^{-1} (валентные колебания фрагмента $-\text{N}=\text{C}-\text{O}-$). Положение полосы валентных колебаний связи $\text{C}-\text{O}$ феноксидной группы в области 1350 см^{-1} свидетельствует об отсутствии в структуре соединения феноксимостиков, связывающих атомы меди в димерные фрагменты Cu_2O_2 [21].

Для объективного подтверждения строения исследуемого спейсированного димера кристаллическая структура комплекса $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Mrf}\cdot \text{MeOH}]$, полученного при перекристаллизации комплекса **1** из смеси метанол - морфолин определена прямым рентгеноструктурным анализом. Установлено, что соединение имеет молекулярное строение. Общий вид биядерной молекулы приведен на рис.1, основные длины связей и валентные углы представлены в табл.1. Атомы меди расположены на расстоянии 1029 пм друг от друга и структурно неэквивалентны. Координационная сфера атома $\text{Cu}(2)$ имеет геометрию искаженного квадрата, в вершинах которого находятся атомы $\text{O}(3)$, $\text{O}(4)$, $\text{N}(4)$ дважды депротонированного гидразонного фрагмента и атом азота молекулы

морфолина. Атом Cu(1) координирован по типу [4+1] и имеет тетрагонально-пирамидальную геометрию ближайшего окружения с молекулой метанола в аксиальной позиции. Экваториальная плоскость образована атомами кислорода и атомом азота дважды депротонированной хелатофорной группы гидразона и атомом азота молекулы морфолина. Система связей Cu(1)O(1)O(2)N(1)N(5) практически плоская (отклонения от среднеквадратичной плоскости не превышают 1 пм). Атом меди смещен от основания пирамиды на 27 пм в сторону апикальной молекулы метанола. Аксиальная связь Cu(1)-O(1S) (256,7 пм) заметно удлинена по сравнению со связями Cu(1)-O(1) и Cu(1)-O(2), расположенными в экваториальной плоскости (191,4 и 193,2 пм). Связи C(8)-O(2) (128,4 пм) и N(1)-N(2) (138,9 пм) заметно короче одинарных, в то время как связи C(8)-N(2) (132,3 пм) и C(7)-N(1) (128,5 пм) несколько длиннее типичных двойных связей, что может свидетельствовать о высокой степени делокализации двойных связей в хелатных циклах. Длины связей и валентные углы в органических радикалах гидразона и молекуле морфолина близки к обычным значениями [22].

Интересной особенностью кристаллической структуры исследуемого соединения является связывание бензольных колец и хелатных циклов соседних молекул, плоскости которых расположены на расстоянии около 350 пм, силами невалентного π/π -взаимодействия (рис. 2). Взаимодействующие фрагменты расположены со значительным смещением друг относительно друга, но атомы Cu1 образуют короткие контакты с атомами N1b(362,3 пм) и N2b(328,0 пм), а атомы Cu2 образуют короткие контакты с атомами N3a(341,6 пм) и N4a(399,2 пм). Дополнительным фактором, стабилизирующим кристаллическую структуру исследуемого комплекса, являются водородные связи, образованные с участием молекулы метанола и морфолина (табл. 2).

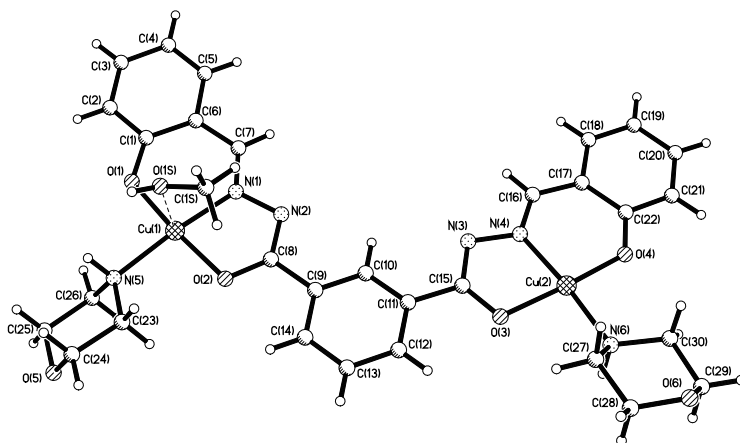


Рис.1. Общий вид молекулы $[Cu_2L^1 \cdot 2Mrf \cdot MeOH]$.

Таблица 1.
Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в молекуле комплекса
[Cu₂L¹·2Mrf·MeOH]

Связь	d, пм	Угол	ω, град.
Cu(1)-O(1)	191,43(19)	O(1)-Cu(1)-N(1)	93,99(9)
Cu(1)-N(1)	192,6(2)	O(1)-Cu(1)-O(2)	174,62(8)
Cu(1)-O(2)	193,20(19)	N(1)-Cu(1)-O(2)	81,00(9)
Cu(1)-O(2)	193,20(19)	N(1)-Cu(1)-O(2)	81,0(9)
Cu(1)-N(5)	202,2(2)	O(1)-Cu(1)-N(5)	90,5(9)
Cu(1)-O(1S)	256,7(2)	N(1)-Cu(1)-N(5)	175,01(9)
Cu(2)-O(4)	188,0(2)	O(2)-Cu(1)-N(5)	94,2(9)
Cu(2)-N(4)	191,1(2)	O(1)-Cu(1)-O(1S)	89,53(8)
Cu(2)-O(3)	193,9(2)	N(1)-Cu(1)-O(1S)	90,70(8)
Cu(2)-N(6)	201,9(2)	O(2)-Cu(1)-O(1S)	92,47(8)
O(1)-C(1)	132,5(3)	N(5)-Cu(1)-O(1S)	90,5(8)
O(2)-C(8)	128,4(3)	O(4)-Cu(2)-N(4)	93,91(10)
O(3)-C(15)	128,7(3)	O(4)-Cu(2)-O(3)	172,87(9)
O(4)-C(22)	130,4(3)	N(4)-Cu(2)-O(3)	80,3(9)
O(5)-C(25)	142,2(3)	O(4)-Cu(2)-N(6)	92,0(9)
O(5)-C(24)	142,4(4)	N(4)-Cu(2)-N(6)	172,87(10)
O(6)-C(29)	141,8(4)	O(3)-Cu(2)-N(6)	92,47(9)
O(6)-C(28)	141,8(4)	C(1)-O(1)-Cu(1)	126,20(17)
N(1)-C(7)	128,5(3)	C(8)-O(2)-Cu(1)	110,69(17)
N(1)-N(2)	138,9(3)	C(15)-O(3)-Cu(2)	110,33(17)
N(1)-N(2)	138,9(3)	C(15)-O(3)-Cu(2)	110,33(17)
N(2)-C(8)	132,3(4)	C(22)-O(4)-Cu(2)	127,62(19)
N(3)-C(15)	131,7(4)	C(25)-O(5)-C(24)	109,7(2)
N(3)-N(4)	138,5(3)	C(29)-O(6)-C(28)	109,8(2)
N(4)-C(16)	130,3(4)	C(7)-N(1)-N(2)	117,(2)
N(5)-C(23)	147,6(3)	C(7)-N(1)-Cu(1)	127,17(19)

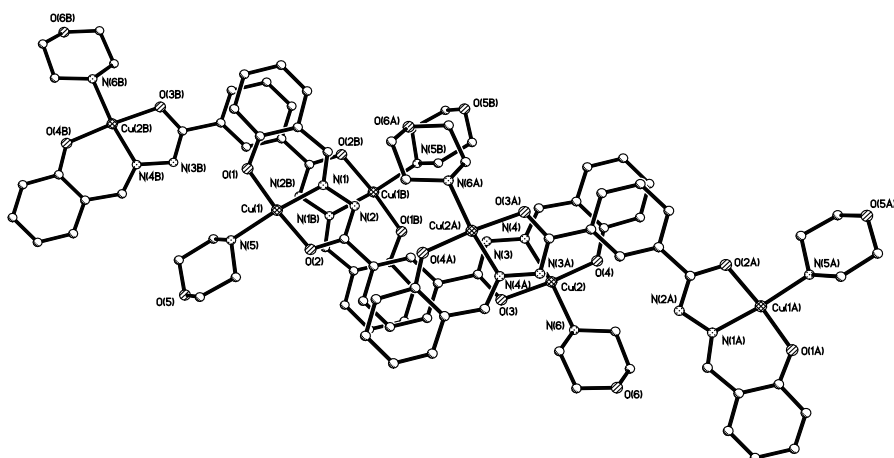


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры $[Cu_2L^1 \cdot 2Mrf \cdot MeOH]$. Преобразования симметрии для молекулы А (1-x, -y, -z), для молекулы В (-1-x, -1-y, -1-z). Молекулы метанола опущены для облегчения восприятия рисунка.

Таблица 2.
Система водородных связей в кристаллической структуре комплекса $[Cu_2L^1 \cdot 2Mrf \cdot MeOH]$

Донор, (D-H)	d(D-H), пм	Акцептор, (A)*	d(H-A), пм	d(D...A), пм	Угол DHA, °
N(5)-H(5B)	91,0	O1S	227,0	306,8	146,26
O(1S)-H(1S)	82,0	O1	185,8	266,6	168,12

Примечание: *) Преобразования симметрии для акцептора: -x-3, -y-1, -z-1.

ВЫВОДЫ

В результате проведенного исследования установлена молекулярная и кристаллическая структура описанного нами ранее [18] спейсерированного димера меди(II), синтезированного на основе ацилдигидразона салицилового альдегида и дигидразида изофталевой кислоты.

Список литературы

1. Ларин Г.М., Умаров Б.Б., Минин В.В. и др. Антиферромагнитный обмен по цепочке σ -связей в биядерных комплексах Cu(II) // Докл. АН СССР. – 1988. - Т. 303. – С. 139-144
2. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. *Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений*. М.: Наука, 1993. – 399 с.
3. Ларин Г.М., Минин В.В., Ракитин Ю.В. Идентификация методом ЭПР очень слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди // Неорган. материалы. – 1994. – Т. 30, № 11. – С. 1424-1428.

4. Ларин Г.М. Делокализация электронов в координационных соединениях // Координац. химия. – 1992. – Т. 18, № 7. – С. 699-728.
5. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А. и др. Слабые обменные взаимодействия в комплексах меди(II) на основе дигидраза ацетилацетона и глутаровой кислоты // Координац. химия. – 1999. – Т. 25, № 5. – С. 356-358.
6. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Мельникова и др. Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразами фторированных β-дикетонов // Известия РАН. Серия химическая. – 2002. – №4. – С. 585-589.
7. Larin G.M., Shul'gin V.F., Sarmit E.A. Weak long-range spin-spin exchange interactions in a copper(II) complex // Mendeleev Commun. – 1999. – № 4. – P. 129-130.
8. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А. Структура и спектр ЭПР биядерных комплексов меди(II) с бис(салицилиден)гидразоном глутаровой кислоты // Журн. неорганической химии. – 2000. – Т. 45, № 6. – С. 1010-1015.
9. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А. и др. Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразами салицилового альдегида // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2001. – № 5. – С. 777-783.
10. Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я. и др. Исследование слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилдигидразами 2-оксиацетофенона методом ЭПР // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2002. – № 12. – С. 2107-2111.
11. Шульгин В.Ф., Гусев А.Н., Зуб В.Я. и др. Спектры ЭПР комплексов меди(II) с ацилдигидразами 2-гидрокси-5-метил- и 2-гидрокси-5-хлорацетофенона // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2003. – № 6. – С. 1230-1233.
12. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Гусев А.Н. и др. Структура и спектр ЭПР биядерного комплекса меди(II) с адипоилбисгидразоном 2-гидроксипропиофенона // Докл. АН. – 2003. – Т. 390, № 3. – С. 627-630.
13. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Гусев А.Н. и др. Молекулярное строение и спектры ЭПР комплексов меди(II) с ацилдигидразами 2-гидроксипропиофенона // Известия Академии наук. Серия химическая. 2004. – № 5. – С. 740-743.
14. Smith T.D., Pilbrow Y.R. The Determination of Structural Properties of Dimeric Transition Metal Ion Complexes from EPR Spectra // Coord. Chem. Rev. – 1974. – Vol. 13, № 2/3. – P. 173-278.
15. Яблоков Ю.В., Воронкова В.К., Мосина Л.В. Парамагнитный резонанс обменных кластеров. М.: Наука, 1988. – 181 с.
16. Hasty E.F., Colburn T.J., Hendrickson D.N. Copper (II) and Vanadyl complexes of Binucleating Ligands. Magnetic Exchange Interactions Propagated through an Extensive Organic system // Inorg. Chem. – 1973. – Vol.12, № 37. – P. 2414-2421
17. Hasty E.F., Wilson L.J., Hendrickson D.N. Magnetic Exchange Interactions in Transition-Metal Dimers. 14. Binuclear Copper (II) Schiff Base Compounds of Salicylaldehyde with Aromatic Polyamines // Inorg. Chem. – 1978. – Vol.17, № 7. – P. 1834-1840.
18. Гусев А.Н., Шульгин В.Ф., Труш Ю.В. и др. Спектры ЭПР биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразами бензолдикарбоновых кислот // Ученые записки ТНУ им. В.И. Вернадского, 2005, Т. 18 (58), № 2, С. 31-37.
19. Sheldrick G.M. SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures. Göttingen University, Göttingen (Germany), 1997.
20. Ranford J.D., Vittal J.J., Wang Y.M. Diccoper(II) complexes of the antitumor analogues acyl-bis(salicylaldehyde hydrazones) and crystal structures of monomeric $[Cu_2(1,3\text{-propanedioyl bis(salicylaldehyde hydrazones)})(H_2O)_2](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ and polymeric $[\{Cu_2(1,6\text{-hexanedioyl bis(salicylaldehyde hydrazones)})(C_2H_5OH)_2\}_m](ClO_4)_{2m} \cdot m(C_2H_5OH)$ // Inorg. Chem. - 1998. – Vol. 37. – P. 1226-1231.
21. Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В., Комплексы переходных металлов с гидразами. Физико-химические свойства и строение. М.: Наука, 1990, - 112 с.
22. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. Tables of lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1987. – Pt. 2, № 12. – S. 1-19.

Поступила в редакцию 12.09.2006 г.